

1

2

## ④乳化重合法

- ①特 願 昭42-77318  
②出 願 昭42(1967)12月2日  
③発 明 者 豊田靖  
いわき市錦町落合1の14  
同 坂内信男  
いわき市錦町前原16  
④出 願 人 呉羽化学工業株式会社  
東京都中央区日本橋堀留町1の8  
代 理 人 弁理士 清瀬三郎

## 発明の詳細な説明

本発明は含フッ素オレフィンの乳化重合法に関するものである。

従来含フッ素オレフィンの乳化重合は乳化剤にパーフロロ又はパーフロロクロロカルボン酸等を用いて行なわれていることは衆知であるが、これらの乳化剤は非常に高価である事又これら乳化剤はエマルジョンの保護作用が弱い為、得られるエマルジョンの樹脂濃度が低い等の欠点がある。例えばテトラフロロエチレンの乳化重合ではパーフロロカルボン酸のような乳化剤又はパラフィンの存在下で水中で乳化重合を行なうと希薄なデイスパージョンが得られる。又フッ化ビニリデンの場合  $\text{CF}_2\text{ClCCl}_2(\text{CF}_2\text{CFCl})_2\text{CF}_2\text{COONa}$  又はパーフロロオクチルスルホン酸のカリウム塩を乳化剤として重合させた場合は樹脂濃度十数%のエマルジョンが得られるに過ぎない。

本発明はこれらの欠点を排除し優れた含フッ素重合体の微粉末を安価に製造することを目的として長年研究した結果達成されたものである。

即ち本発明者らは一般式

$\text{X}(\text{CH}_2-\text{CF}_2)_n\text{COOM}$  で表わされるカルボン酸の塩類を乳化剤としてフッ化ビニリデンの乳化重合を行なうと容易に重合が進行し、極めて安定なポリフッ化ビニリデンのエマルジョンが得られる事を発見した。

この乳化剤は例えばフッ化ビニリデン単量体と四塩化炭素又はクロロホルムとの反応によつて得られるテロマーを加水分解してカルボン酸とし、これをアルカリで中和して製造することができる。ここでXはH原子、又はCl原子を示しMはアルカリグループを示す。又nは3~10間の正の整数から選ばれるが乳化剤の性質としてはn数が4~7が最も優れている。但しnが3~10のものを主体とする場合3以下のもの又は10以上のものが含まれていても乳化剤として使用可能である。又一般式中のアルカリグループはNa, K,  $\text{NH}_4$  である場合特に乳化作用が大である。

重合方法は触媒に過硫酸のアモニウム塩及びカリウム塩又は過酸化水素等無機過酸化物0.1~0.5% (対単量体) を用い反応系をアルカリ性に保つ為にピロ燐酸ソーダ0.1~0.5% (対単量体) を用いる。これは又乳化剤の乳化作用を増大させるのに効果的である。乳化剤の使用量はその種類により単量体に対し0.1~5%で行なう事が出来る。単量体/水の比は1/2~1/4の範囲が好ましい。重合温度は使用する触媒により40~120℃の範囲で実施できる。この方法で得られる重合体の粒径は用いる乳化剤の量により0.1~0.4 $\mu$ でコーティング分野に便利に使用される。

又この発明は一般的なビニル系単量体の重合にも勿論適用できるが、本発明の価値は一般的な乳化剤では重合が全く進行しない含フッ素オレフィンの重合が容易に行なえる事である。中でもフッ化ビニリデン、テトラフロロエチレンの乳化重合は非常に行ない難い物質であるが、本発明による方法によればこれが容易に重合し安定したエマルジョンラテックスが得られる事は全く驚くべきことである。

このように本発明は従来行なわれている方法よりも容易で且つ安価にエマルジョンラテックスを得る事が出来るものであるが、以下に実施例を以つて更にその有利性を説明する。

実施例 1

350 ccのステンレス製オートクレーブに脱イオン水210 g、ピロ磷酸ソーダ0.35 g、触媒として過硫酸アンモニウム0.35 g、乳化剤として $\text{Cl}(\text{CH}_2-\text{CF}_2)_5\text{COONH}_4$  1.4 gを取りオートクレーブをメタノールドライアイスで $-20 \sim -30^\circ\text{C}$ に冷却後排気する。耐圧ガラス容器に予め秤量したフッ化ビニリデン単量体70 gを導管を通じてオートクレーブに移動凝縮せしめる。次にオートクレーブを $80^\circ\text{C}$ の恒温槽に移しrpm 700~800で撹拌しながら $80^\circ\text{C}$ で重合せしめる。

重合圧は最高 $82\text{ kg/cm}^2$ に達するが11時間後に $20\text{ kg/cm}^2$ に低下する。そこで反応を中止し室温に冷却した後析出の全くない安定したポリフッ化ビニリデンのエマルジョンが得られる。このエマルジョンの樹脂濃度は22.5%である。これを $\text{HCl}$ 又は $\text{NaCl}$ で塩析し $70 \sim 80^\circ\text{C}$ で10時間以上乾燥すれば61 gのポリフッ化ビニリデンが得られる。

この重合体は粒径は電子顕微鏡で測定すると $0.2\text{ }\mu$ であった。又 $\eta_{\text{inh}}$ (対数粘度)は1.01でディスパージョンコーティング用として最も適した重合体である。

#### 実施例 2

実施例1と同じ装置に脱イオン水180 g、ピロ磷酸ソーダ0.3 g、過硫酸アンモニウム0.4 g、乳化剤として $\text{Cl}(\text{CH}_2-\text{CF}_2)_6\text{COONH}_4$  1.8 gをとり、実施例1と同じ方法によりフッ化ビニリデン単量体90 gを仕込み、 $80^\circ\text{C}$ で15時間重合せしめると反応圧は最高 $76\text{ kg/cm}^2$ から $22\text{ kg/cm}^2$ まで低下する。ここで反応を止めると樹脂濃度29.6%の安定したエマルジョンが得られる。これを塩酸で塩析し水洗後 $80^\circ\text{C}$ で10時間乾燥すると76 gの微粉末重合体を得られる。収率は84%である。

#### 実施例 3

実施例1と同じ装置に脱イオン水240 g、ピロ磷酸ソーダ0.3 g、過硫酸アンモニウム0.3 g、乳化剤として $\text{Cl}(\text{CH}_2-\text{CF}_2)_5\text{COONH}_4$  0.6 g、 $\text{Cl}(\text{CH}_2-\text{CF}_2)_3\text{COONH}_4$  0.6 gを取り、実施例1と同じ方法でフッ化ビニリデン単量体60 gを仕込み $80^\circ\text{C}$ で12時間重合せしめると実施例

1と同様な経過をたどり圧力は $20\text{ kg/cm}^2$ に低下する。ここで反応を止めると樹脂濃度18%の極めて安定したエマルジョンが得られる。重合体の収率は86.7%である。樹脂の性質は実施例1と殆んど同じである。

#### 実施例 4

実施例1と同じ装置及び同じ方法で脱イオン水240 g、ピロ磷酸ソーダ0.3 g、過硫酸アンモニウム0.3 g、乳化剤として

$\text{Cl}(\text{CH}_2-\text{CF}_2)_5\text{COONa}$  を1.2 gを取り実施例1と同じ方法でフッ化ビニリデン単量体60 gを仕込み $80^\circ\text{C}$ で重合せしめると実施例1と同様な経過をたどり重合体の収率及び性質も全く同様なものが得られる。

#### 実施例 5

実施例1と同じ装置に脱イオン水240 g、ピロ磷酸ソーダ0.3 g、過硫酸アンモニウム0.3 g、 $\text{Cl}(\text{CH}_2-\text{CF}_2)_5\text{COONH}_4$  1.2 gを取りオートクレーブをメタノールドライアイスで $-50^\circ\text{C}$ 以下に冷却し排気する。

耐圧ガラス容器に予め秤量したテトラフロエチレン単量体60 gを導管を通じて移動凝縮せしめる。次にオートクレーブを $80^\circ\text{C}$ の恒温水槽に移しrpm 700~800で撹拌しながら同温度で重合する。重合圧は最高 $54\text{ kg/cm}^2$ に達するが15時間後には $23\text{ kg/cm}^2$ に低下する。

そこで反応を中止し室温に冷却後樹脂濃度17%の安定したポリテトラフロエチレンのエマルジョンを取り出す事が出来る。これを $\text{HCl}$ で塩析し水洗後 $80^\circ\text{C}$ で10時間乾燥すると49 gのポリテトラフロエチレンの微粉末が得られる。この重合体の粒径は電子顕微鏡により測定すると $0.15\text{ }\mu$ である。

#### 特許請求の範囲

1 一般式 $\text{X}(\text{CH}_2-\text{CF}_2)_n\text{COOM}$  ( $\text{X}=\text{H}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $n=3 \sim 10$ ,  $\text{M}=\text{NH}_4$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ 等のアルカリグループ)を有する化合物の一種又はこれらを主体とする混合物を乳化剤として用いる事を特徴とするフッ化ビニリデン及びテトラフロエチレンの乳化重合法。

EXAMINED JAPANESE PATENT PUBLICATION No. JP-B-46-3986

(Translation-in-part)

[Title of the Invention]

## PROCESS FOR EMULSION POLYMERIZATION

[Claim]

1. Emulsion polymerization process of vinylidene fluoride and tetrafluoroethylene, characterized in that one of compounds having the formula  $X(\text{CH}_2\text{-CF}_2)_n\text{COOM}$ , wherein X is H or Cl, n is from 3 to 10, M is an alkali group such as  $\text{NH}_4$ , Na or K, or a mixture mainly comprising it is used as an emulsifying agent.

Second Column, Line 18 to 33

An emulsifying agent can be used in an amount of 0.1 to 5 % based on monomer depending on kind thereof. A ratio of monomer/water is preferably in a range of from 1/2 to 1/4. A polymerization temperature can be selected in a range of from 40° to 120°C depending on a catalyst to be used. A particle size of the polymer to be obtained by this preparation process is from 0.1 to 0.4  $\mu$  depending on an amount of the emulsifying agent and is used in a field of coating.

It is a matter of course that the present invention can be applied to usual polymerization of vinyl monomer, but a merit of the present invention is to make it possible to easily carry out polymerization of a fluorine-containing olefin which is not conducted entirely by a usual emulsifying agent. Particularly emulsion polymerization of vinylidene fluoride and tetrafluoroethylene is very difficult. However it is a surprising matter that according to the process of the present invention, polymerization of those substances can be carried out easily and a stable emulsion latex can be obtained.